

И.Д. Седлецкий

Строение и свойства гуминовой кислоты

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 55
ББК 26.3
И11

И11 **И.Д. Седлецкий**
Строение и свойства гуминовой кислоты / И.Д. Седлецкий – М.: Книга по Требованию, 2024. – 104 с.

ISBN 978-5-458-59938-2

ISBN 978-5-458-59938-2

© Издание на русском языке, оформление
«УОУО Media», 2024
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2024

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

ОГ РЕДАКТОРА

В области изучения природы органического вещества почвы в настоящее время имеются три направления:

- 1) исследование процессов разложения органических остатков и образования гумуса;
- 2) изучение функциональных свойств собственно гуминовых соединений почвы и
- 3) исследование строения последних.

Все эти три направления являются весьма важными и, нам кажется, обеспечивают полноту исследования одной из основных проблем почвоведения — об органическом веществе почвы.

Первое направление особенно широко стало разрабатываться школой американского исследователя S. Waksman. Итоги его работ изложены в монографии Гумус (перевод, Сельхозгиз, 1937 г.). У нас в СССР это плодотворное для теории и практики направление исследований нашло дальнейшее развитие в работах ряда лабораторий. Изложение этих материалов читатель найдет в книге проф. И. В. Тюрина о гумусе (Сельхозгиз, 1937 г.).

Второе направление работ — исследование функциональных свойств собственно гуминовых соединений почвы — имеет наиболее давнюю историю. Яркое обобщение оно нашло в монографии S. Oden о гуминовых кислотах. Дальнейшее его развитие мы видим в работах немецких исследователей (K. Simon, U. Springer и др.) и наших торфведов и угленедов (Г. Стадников и его школа). Сюда необходимо отнести и те исследования наших почвоведов, которые направлены к выяснению природы органо-минеральных соединений почвы (исследования А. Ф. Тюлина в ВИУА, а также Физ.-хим. сектора Почвенного ин-та АН и др.). Этот путь обещает вскрыть теоретические основания роли органического вещества в структурообразовании почв.

Третье направление исследований гумуса встречает наибольшие теоретические и методические трудности. Изучение строения и структуры высокополимерных органических соединений обычными методами органической химии является задачей почти неразрешимой. Но известные успехи самой органической химии в самые последние годы вселяют надежду, что на этом трудном пути успехи возможны. Органическая химия

вооружается многими новейшими физическими методами исследования. В числе их одними из могущественных являются такие, как рентгенография и электронография. В статье И. Д. Седлецкого приведены те новые результаты, которые эти методы внесли в список новейших успехов органической химии. На основании данных рентгенографии расшифровано строение таких высокомолекулярных соединений, как целлюлоза, лигнин и др. Мало того, электронография, повидимому, позволяет проследить самый процесс топчайших изменений в структуре и строении подобных органических соединений.

Сочетание новых собственных методов органической химии с новейшими физическими методами является наиболее перспективным в области изучения органического вещества вообще, гумуса почвы в частности.

Физ.-хим. сектор Почвенного ин-та АН с самого начала своего образования (1931 г.) поставил в качестве одной из своих научных проблем изучение структуры и строения тех коллоидных веществ почвы, которые составляют ее поглощающий комплекс и которые тем самым являются конкретными носителями адсорбционных свойств почвы. Известно, что природа последних зависит не только от величины поверхности адсорбента, но и главным образом, от характера строения и структуры коллоидных частиц. Первым результатом таких исследований явилась работа по рентгенографическому исследованию минеральных коллоидов различных почв СССР (см. Коллоидный журнал, т. II, вып. 5, 1936 г.). Работы в этом направлении углубляются и расширяются. Наиболее трудным являлось применение рентгеновых лучей к проблеме изучения гумуса почвы. Необходимо было предварительно встать на путь подготовки и воспитания почвоведов-рентгенологов, которые смогли бы приступить к этой работе. Аспирант И. Д. Седлецкий взялся за эту задачу и на базе общей физико-химической подготовки сравнительно быстро освоился с теорией и практикой рентгенографического анализа (под руководством Б. К. Бруновского) и разработал предложение ему тему о структуре гуминовой кислоты, выделенной из торфов и почв. Предварительные сообщения о результатах этой работы были хорошо приняты в мировой литературе. Основные положения предлагаемой читателю полной статьи И. Д. Седлецкого приветствуются крупными современными исследователями гуминовых веществ углей, торфов и почв.

Нам представляется, новый путь исследования, заключающийся в применении рентгеновских лучей к изучению гумуса почвы, оправдывает себя полностью. Этот путь в комплексе с физико-химическими методами позволит вскрыть и природу важных для почвоведения органо-минеральных соединений почвы.

Ив. Антипов-Каратаев

Февраль 1937 г. Москва

ПРЕДИСЛОВИЕ

Проблема изучения перепройных веществ почвы на всем историческом пути развития почвоведения не переставала привлекать внимание исследователей самых различных областей, начиная от почвоведов-химиков и кончая химиками-органиками.

Органическое вещество почвы играет настолько большую роль в формировании почв и плодородии последних, что исследователи еще задолго до оформления почвоведения как науки пытались разгадать сущность почвенного гумуса. С первых же шагов была установлена большая сложность этого естественного тела.

Гумус образуется из отмерших растительных и животных остатков. Но какие соединения образуются при превращении растительных и животных остатков в гумус и в чем заключается этот процесс превращения—было совершенно неясно. Трудная и кропотливая работа была проделана многими поколениями химиков и почвоведов за 150 лет. За это время выделено много соединений из почвенного гумуса и дана подробная их характеристика. Установлено, что из этих многих соединений наиболее специфическим и определенным соединением является гуминовая кислота. Именно поэтому за последнее время все исследователи обратили главное свое внимание на изучение гуминовых кислот, пытаясь через них познать весь почвенный гумус.

Опубликованная в 1921 г. теория происхождения гумусовых углей Fr. Fischer и Schrader (1921), утверждающая образование углей из гуминовой кислоты в процессе медленных ее превращений в уголь, привлекла к себе внимание исследователей и вызвала энергичную работу по изучению характера строения и свойств гуминовой кислоты. Этому способствовало в большой степени и то обстоятельство, что теория Fr. Fischer и Schrader вызвала разделение органиков на защитников и противников этой теории; дискуссия этих двух групп оживила область изучения процессов превращения растительных остатков во всех странах, что привело за сравнительно короткое время к накоплению огромного фактического материала, позволившего некоторым ученым (W. Fuchs, Г. Стадников и др.) сделать обобщающие заключения о характере строения гуминовой кислоты. Большую роль в выяснении строения гуминовых кислот сыграли работы W. Eller

и др. по синтезу искусственных гуминовых кислот и изучению их свойств параллельно с исследованием естественных гуминовых кислот.

Однако, полностью разъяснить строение основного ядра гуминовой кислоты до сих пор еще не удалось, вследствие, главным образом, недостаточной разработанности химических методов. Под влиянием успехов, достигнутых исследователями углей, во многих почвенных лабораториях вновь оживились работы по изучению перегнойных веществ почвы.

Если в известной мере можно считать, что химический состав и свойства гуминовых кислот значительно разъяснены работами химиков-специалистов по углям, и здесь за 10 лет сделано значительно больше, чем за все прошедшее столетие, то этого нельзя еще говорить о вопросе строения гуминовых кислот.

Нам представлялось, что применение рентгенографического метода может дать много нового для решения именно последнего вопроса. Наше предположение оправдывалось тем, что этот метод дал весьма положительные результаты при применении его к исследованию строения высокомолекулярных естественных органических соединений.

Мы своей задачей поставили: а) выяснение характера строения гуминовой кислоты, б) установление строения основного ядра гуминовой кислоты, в) подтверждение связи лигнина с гуминовой кислотой и, наконец, г) выяснение возможности применения x -лучей к изучению органической коллоидной части почвы вообще.

Идеи такого характера изучения развились под влиянием проф. И. Н. Антипова-Каратаева, которым была дана тема и созданы условия для выполнения. Общее руководство темой, как и всей моей аспирантской подготовкой, принадлежало проф. И. Н. Антипову-Каратаеву.

Работа выполнялась совместно и под руководством ученого специалиста Ломоносовского института Б. К. Бруновского.

Автор

25 апреля 1935 года. Москва

I. ВВЕДЕНИЕ

Почва является результатом весьма сложных и многообразных, протекающих в коре выветривания, энергетических процессов, преобразующих горную породу почти всегда в высокоплодородное естественное образование. В начале представляющая собой субстрат, исключая почти всякую возможность (за немногими исключениями) произрастания растений, горная порода претерпевает глубокие изменения в процессе почвообразования, результатом которых является возникновение особого субстрата — почвы, создающей в большинстве случаев наиболее благоприятные условия для произрастания разнообразной растительности. Вновь возникшее образование произошло от горной материнской породы, составляющей в этом новообразовании коры выветривания основную массу. Однако, возникновение почвы обязано наличию растительного покрова, взаимодействующего с превращающейся в почву горной породой не только в процессе произрастания растений, но и в процессе разложения отмерших растительных остатков.

Только наличие в почвах органического вещества позволяет говорить о почве. Очень часто количественные и качественные различия органического вещества почв характеризуют разные их типы и сельскохозяйственную ценность. Известно, что черноземы привлекали внимание сельских хозяев с очень древних времен как наиболее богатые почвы, приносящие (за исключением случаев стихийных бедствий) обильные урожаи при приложении сравнительно небольших затрат. Этим объясняется и то, что первой задачей молодой науки почвоведения в дореволюционное время было установление границ распространения черноземов на территории России. Черноземы являются, как известно, наиболее богатыми органическим веществом (в среднем 12%) почвами. Большинство остальных типов почв обладает значительно меньшим содержанием гумуса, чем, главным образом, и объясняется потребность этих почв в больших улучшениях для получения высоких урожаев. Роль органического вещества в почвенных реакциях, особенно связанных с процессами взаимодействия растения и почвы, велика, что осознано уже сравнительно давно, и поэтому со времени утверждения капитализма на Западе на изучение перегнойных веществ:

обращается особенное внимание наиболее крупных ученых своего времени (P. Detmer, G. Mulder, Sprengel, Saussure, Liebig и др.). В конце семнадцатого и начале восемнадцатого столетий господствовала даже теория гумусового питания растений, которая особенно защищалась Thier.¹

Влияние органических соединений на минеральную часть почвы несомненно огромно. Являясь питательной средой для многих видов бактерий и грибов,² органическое вещество вызывает энергичную жизнедеятельность последних; это в свою очередь приводит не только к разрушению органического вещества, но и к значительным изменениям в минеральной части почв, разрушение которой в большой степени обязано также воздействию разных органических кислот как составных частей растительных остатков, так и вновь возникающих при разрушении органических остатков. Различная степень воздействия органического вещества на почву зависит от условий среды. Ход процесса изменения органического вещества в зоне холодного климата будет несомненно отличаться от его характера в тропических условиях; во всех случаях будут образовываться разные по характеру соединения (органические кислоты), влияние которых на минеральную часть почвы будет тоже разное. В одном и том же почвообразовательном процессе не все соединения разлагающихся отмерших растительных остатков будут разрушаться в одинаковой степени. Среди них можно выделить такие вещества, которые превращаются в конечные продукты своей минерализации, т. е. в CO_2 и H_2O . Сюда можно отнести, например, крахмал, сахар и пр.

Далее, следует говорить о таких соединениях, которые разрушаются только частично, например целлюлоза, или наиболее трудно разлагаются, как лигнин, причем скорость и степень разрушения в разных климатических условиях, понятно, различны. Следует отметить, что разрушение и превращение будут претерпевать и тела микроорганизмов, развивавшихся на разрушающемся органическом материале.

Говоря о процессах деструкции и разрушении органического вещества почв, надо иметь в виду и вероятный процесс образования целого ряда совершенно новых и специфических органических соединений. Вещества почвенного гумуса несомненно являются результатом почвообразования, и многие из них присущи только почвам или аналогичным природным образованиям (торф). Эти соединения являются, повидимому, весьма сложными и относятся к классу высокомолекулярных органических веществ. Конечно, при разрушении растительных веществ будет вновь возникать и целый ряд известных уже в органической химии простых соединений, каковыми яв-

¹ «Плодородие почвы зависит собственно вполне от него (перегноя), так как, кроме воды, он — единственное тело, доставляющее пищу растениям в почве» (Тэер). См. К о с т ы ч е в, Краткий очерк химических свойств перегноя и их сельскохозяйственное значение.

² О том, что в почве находятся в огромных количествах бактерии и грибы, см. работы S. W a k s m a n n, Soil Science, 19, № 3 (1925); 3, № 6 (1917) и др.

ляются уксусная, шавелевая кислоты и другие соединения, обнаруженные в почвах (Schreiner a. Schory, 1909).

Мы придерживаемся того взгляда, что подобный процесс возникновения новых специфических почвенных соединений имеет место и в чисто минеральной части почв (И. Седлецкий, 1935).

В почвенной среде, где происходит одновременно и разрушение минеральной горной породы и протекает процесс гумификации отмерших растительных остатков, должны иметь место реакции соединения минеральных соединений почвы с продуктами изменения растительных веществ.

Возникающие в почве органо-минеральные соединения безусловно относятся к группе новых соединений, роль и значение которых еще не оценены. Все три группы только-что перечисленных почвенных соединений являются совершенно почти не изученными, благодаря чрезвычайной методической сложности подхода к исследованию их. По нашему убеждению, современное почвоведение находится накануне открытия этих новых природных синтетических соединений, которые должны являться в высокой степени устойчивыми в термодинамических условиях земной коры. Есть основания полагать, что их генезис и характер первых стадий относятся к процессам, противоположным тем, которые увеличивают энтропию земной коры.

Процесс связывания зелеными растениями солнечной энергии может служить примером уменьшения энтропии земной коры. Если допустить господство в коре выветривания процессов только разрушения и полной минерализации всех растительных и животных остатков (что имеет место для некоторых соединений), то мы должны были бы признать наличие здесь лишь процесса увеличения энтропии земли. Однако, этому противоречат явления, наблюдаемые в почве. Органическое вещество последней довольно интенсивно окрашивает менее темную минеральную часть. Отсюда вытекает, что образование в почвенных условиях таких форм органических соединений, устойчивых в термодинамических условиях коры выветривания, является процессом закрепления энергии в поверхностных слоях земной коры. Образование синтетических минеральных соединений в почве также должно рассматриваться как процесс частичного связывания свободной энергии.

Вот почему исследование этих новых почвенных соединений является, по нашему мнению, одной из больших проблем современного почвоведения. Здесь важно изучить не только условия возникновения и самый характер этих синтетических образований, но также направление процессов, чтобы сознательно регулировать их в целях хозяйственной деятельности человека.

В большинстве случаев эти соединения принадлежат к классу коллоидных фракций почвы. Поэтому для изучения этих соединений, находящихся в высокодисперсном состоянии, особенно процессов их превращения и изменения, нужны в высокой степени тонкие и точные методы физико-химии и рентгено-электроанализа.

II. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ ПО ХИМИЧЕСКОМУ ИССЛЕДОВАНИЮ ГУМИНОВОЙ КИСЛОТЫ ¹

Определение понятий о гумусе и гуминовой кислоте

Под гумусом ² в почвоведении принято понимать ту органическую составную часть почвы, которая совершенно утратила всякие следы строения и более или менее тесно перемешалась с минеральной составной частью почвы (К. Глинка).

Гумус — понятие очень широкое.

Гумус — это сумма разнообразнейших органических, простых и сложных высокомолекулярных соединений как перешедших в почву в неизменном виде растительных остатков при разложении последних, так и образовавшихся в процессе гумификации их.

Следует полагать поэтому, что в гумусе содержатся самые разнообразные органические соединения, среди которых имеется много таких веществ, о которых в настоящее время мы не знаем и, быть может, даже не подозреваем. Открытие и изучение их может явиться благодарной задачей почвенной органической химии. «Изучение почвенного «гумуса» находит в самом себе достаточное оправдание и должно открыть новый отдел органической химии, а именно органической химии почв» (S. Waksman, 1933).

Наиболее изучено то соединение почвенного гумуса, которое получило название гуминовой кислоты. Это соединение выделяется из почвы (торфа и углей) в большинстве случаев при помощи щелочных ³ вытяжек с последующим осаждением кислотой. Полученный осадок очищается от растворимых минеральных и органических солей путем диализа; освобождается от битумов (смоляных, жирных кислот, агро-стеарина, парафина и др. органических соединений) путем обработки спирто-бензолом (1 : 1), из него удаляются смоляные кислоты и гиметомелановая кислота также растворением в спирту; перерастворимую часть принято условно называть гуминовой кислотой. ⁴ Гуминовая кислота составляет около 40% от всего органического вещества почв, а остальные 60% падают на долю всех прочих условно

¹ Литература по перегнойным веществам огромна. Мы не имеем возможности всю ее здесь использовать. Цитируем только те, которые, по нашему мнению, или являются исторически наиболее важными, или имеют отношение к вопросам, разбираемым в нашей работе. Сводка литературы имеется у А. Трусова (1917), S. Oden (1919), W. Fuchs (1931) и др.

² Гумус, по-латыни humus, означает почва. Впервые слово гумус встречается в работах Saussure. Как название органической части почв, оно введено Thier. См. А. Трусов (1910).

³ Существует много методов выделения гуминовой кислоты. Наиболее распространенными являются: метод (А. Шмука, S. Oden и др.) щелочных вытяжек (Na_2CO_3 ; NH_4OH и др.); метод К. Гедройца — нейтральных солей, когда объект насыщается Na из NaCl ; метод В. Р. Вильямса, в котором пользуются только одной водой.

⁴ Мы предпочитаем пользоваться термином «гуминовая кислота», а не «гумусовая кислота», как предложил S. Oden, в виду особо широкой распространенности среди химиков и в большой массе почвоведов первого названия.

принятых соединений почвенного гумуса, а именно: гумин и ульмин (20%), креновая и апокреновая кислоты (20%) и огромное количество смоляных, простых и сложных органических кислот, лигнинов, полисахаридов и других (20%), причем многие вещества второй группы соединений составляют только единицы или доли единиц процента (пуриновые соединения). Гуминовая кислота, таким образом, количественно преобладает в гумусе, поэтому является основным веществом последнего.

Этим объясняется то обстоятельство, что почти все исследователи, работавшие над изучением перегнойных веществ почвы, уделяли основное свое внимание гуминовой кислоте. Вследствие этого она является наиболее изученной.

«Из всего комплекса органического запаса в почвах гуминовая кислота обладает наибольшей специфичностью и определенностью» (А. Шмук, 1930).

Из того факта, что гумус образуется из отмерших растительных остатков, которые по своему происхождению и составу являются суммой в высокой степени разнородных веществ, гумифицирующихся к тому же в разных условиях, следовало бы ожидать, что гуминовая кислота в разных почвах будет меняться

«Тем не менее, вопреки этим ожиданиям, гумус большего числа почв имеет черты устойчивости и некоторой идентичности своего химического строения и своих физико-химических свойств. Подзол и чернозем, лесная и полевая почва, почва пара и залежи, верхние и нижние горизонты почвы характеризуются близкими физико-химическими свойствами большей части своего органического запаса (А. Шмук, 1930).

Именно такого рода данные послужили химикам основанием для утверждения, что многие соединения почвенного гумуса (в первую очередь гуминовая кислота) обладают специфическими признаками, характерными для химически индивидуальных соединений. Тем не менее обнаруживаемые иногда значительные колебания в химическом составе (больше 10% С) дали повод многим исследователям принимать гуминовую кислоту за смесь, может быть, и весьма близких между собой веществ.

Индивидуальность гуминовой кислоты

Существование двух противоположных взглядов на характер перегнойных веществ почв находим у самых первых исследователей гумуса, когда почвоведения как науки еще не существовало.

Sprengel (1831), G. Mulder (1861), Detmer (1871) и др. рассматривали перегнойные вещества почвы как специфические с постоянным химическим составом индивидуальные соединения. Расхождение в состав разных препаратов гуминовых кислот, как и наличие азота и золы, приписывали загрязняющим примесям, трудно поддающимся удалению при несовершенных методах очистки. В этом отношении особенно ценные результаты доставил

своими работами по выделению гуминовой кислоты Detmer (1871), который методом повторных очисток понизил содержание азота в препарате гуминовой кислоты с 2% до 0.179%.

Второе направление взглядов на гуминовую кислоту (как на смесь разнородных веществ) возглавлял Bertheleau (А. Трусов, 1917).

Значительные данные для подкрепления их доставил van Bemmelен (1910), показавший, что образование гуматов происходит не по стехиометрическим отношениям. Он писал: «Геиновая, креновая, апокреновая, ульминовая, гумусовая кислоты, ульмин и гумин — неоднородные вещества и даваемые для них формулы не имеют никакой ценности».

Эти взгляды получили свое полное завершение в начале XX столетия (1909 г.) в работах Вагманн, К. Gully (1914). Последние два автора защищают немного позже ту точку зрения, что «нет никаких гумусовых кислот».

Сюда же следует отнести и тех авторов (например Риндель и др.), которые принимают гуминовую кислоту за «тесную смесь различных веществ, среди которых несомненно присутствуют истинные кислоты» (А. Шмук, 1924, стр. 30).

В послевоенный период, когда изучение гуминовых веществ в связи с углубленным интересом к углям сильно оживилось, вопрос о химической индивидуальности гуминовой кислоты получил исключительную остроту. Нет почти ни одной работы по гуминовым соединениям (будь то по углю, торфу или почве), где бы этот вопрос не разбирался в том или ином отношении. А. Шмук в своей работе «К вопросу о химической природе органических веществ почв», 1934, отмечает, что «из всего комплекса органического запаса в почвах гуминовая кислота обладает наибольшей специфичностью и определенностью, хотя, конечно, ни в какой степени ее нельзя считать химически индивидуальным веществом» (стр. 38). Наиболее крупные исследователи химии углей и торфов в нашем Союзе (Г. Стадников и другие) на этот вопрос дают различные ответы. Г. Стадников (1932) пишет: «В настоящее время мы не располагаем препаратом гумусовой кислоты, который можно было бы признать чистым химическим соединением; у нас нет и критерия для суждения о чистоте получаемых препаратов. Гумусовая кислота в этом отношении находится в том же положении, что и многие другие органические коллоиды сложного состава: (белковые вещества).

«Разделение коллоидов по растворимости в различных растворителях не может привести к получению индивидуальных соединений; в виду этого разделение гуминовых кислот на растворимую в спирте—гиметомелановую—и нерастворимую в спирте—гумусовую—кислоту является чисто условным¹

¹ Весьма важно отметить, что Г. Стадников и некоторые другие занимают довольно противоречивую и невыясненную позицию в вопросе о гуминовых кислотах. В этой цитате слышится неуверенность Г. Стадникова, его колебания; он не решается признать за гуминовыми кислотами химическую индивидуальность, но, с другой стороны, не может им отказать в этом. С одной стороны, он отрицает химическую инди